

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316564

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
C08G 59/40  
C08J 5/24  
C08K 3/00  
C08K 5/521  
C08K 7/04  
H01B 3/40

(21)Application number : 2000-134259

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.2000

(72)Inventor : OGAWA NOBUYUKI  
HORIUCHI TAKESHI

(54) ELECTRICAL INSULATING RESIN COMPOSITION, COPPER-FOILED ELECTRICAL INSULATING MATERIAL AND  
COPPER-CLAD LAMINATED BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject resin composition flame-retardative without using any halogen-based flame retardant, capable of making non-halogen-based flame-retardant copper-foiled electrical insulating materials, and also excellent in heat resistance and reliability, and to obtain such copper-foiled electrical insulating materials and copper-clad laminated boards each excellent in flame retardancy, heat resistance and reliability and capable of responding to the demand for environmental compatibility by using the above resin composition.

SOLUTION: This resin composition essentially comprises an epoxy resin, an epoxy resin curing agent, electrical insulating whisker, and a multiple oxide of flame-retarding auxiliary.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(e)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-316564  
(P2001-316564A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 F 0 7 2
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 G 3 0 5
5/521		5/521	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-134259(P2000-134259)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年4月28日 (2000. 4. 28)	(72) 発明者	小川 信之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	堀内 猛 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 絶縁樹脂組成物、銅箔付き絶縁材及び銅張り積層板

(57) 【要約】  
【課題】 ハロゲン系難燃剤を使用しないで難燃化が可能であり、非ハロゲン系の難燃性銅箔付き絶縁材を作製することができ、しかも、耐熱性、信頼性に優れる絶縁樹脂組成物を提供することを目標とする。この絶縁樹脂組成物を用いることによって、難燃性、耐熱性、信頼性に優れ、環境対応の要求に応えることのできる銅箔付き絶縁材及び銅張り積層板を作製することができる。  
【解決手段】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、電気絶縁性ウイスキー及び難燃助剤の複酸化物を必須成分として含有する絶縁樹脂組成物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、電気絶縁性ウイスキー及び難燃助剤の複酸化物を必須成分として含有する絶縁樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、必要に応じて使用される硬化促進剤及び必要に応じて使用される添加剤の合計量に対して、これらの化合物に含まれる窒素元素の合計量が0.5重量%以上である請求項1に記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂硬化剤がジシアンジアミドまたはメラミン変性フェノールノボラック樹脂であることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、必要に応じて使用される硬化促進剤及び添加剤の合計量に対して、これらの化合物に含まれるリン元素の合計量が0.1重量%以上である請求項1～3のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂組成物の成分としてリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項6】 電気絶縁性ウイスキーが10体積%以上であることを特徴とする請求項1～5に記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項7】 電気絶縁性ウイスキーが硼酸アルミニウム及び／又は硼酸マグネシウムであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項8】 難燃助剤の複酸化物がモリブデン元素またはチタン元素を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項9】 難燃助剤の複酸化物がモリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム亜鉛、チタン酸亜鉛、チタン酸カルシウムもしくはこれらを含有する化合物であることを特徴とする請求項1～8に記載の絶縁樹脂組成物。

【請求項10】 少なくとも片面が粗化された銅箔の粗化面に、請求項1～9のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物が設けてあることを特徴とする銅箔付き絶縁材。

【請求項11】 請求項10に記載の銅箔付き絶縁材の絶縁材料側を重ね合わせ、成形して得られることを特徴とする両面銅箔付き絶縁材。

【請求項12】 少なくとも1枚以上のプリプレグもしくはコア材の片面もしくは両面に銅箔付き絶縁材の絶縁材料層側を重ね、加熱加圧成形した銅張り積層板であり、銅箔付き絶縁材として請求項10に記載の銅箔付き絶縁材を用いたことを特徴とする銅張り積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁樹脂組成物、銅箔付き絶縁材及び銅張り積層板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】樹脂組成物には、従来よりエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤からなるエポキシ樹脂組成物が用いられている。また、プリント配線板には難燃性を付与する必要があるため、一般には難燃剤として臭素等のハロゲン元素を有する化合物を添加していた。具体的にはデカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが、これらの難燃剤として用いられている。

【0003】また、多層プリント配線板は、内層にも電気回路を有する配線板である。この多層プリント配線板は、あらかじめ回路を形成した内層プリント配線板と外層配線材料である銅箔とをプリプレグを介して熱圧成形により一体化した内層プリント配線板入り銅張り積層板の外層表面に回路を形成して得られる。該プリプレグには、従来、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸乾燥し樹脂を半硬化状態にしたガラスクロスプリプレグ、あるいはガラスクロスを用いないプリプレグであるフィルム形成能を有する樹脂を半硬化状態にした接着フィルム（特開平6-200216、特開平6-242465号公報参照）や該接着フィルムを銅箔の片面に形成した銅箔付き接着フィルム（特開平6-196862号公報参照）が使用されている。なお、ここでいうフィルム形成能とは、プリプレグの搬送、切断及び積層等の工程において、樹脂の割れや欠落等のトラブルを生じにくく、その後の熱圧成形時に層間絶縁層が内層回路存在部等で異常に薄くなったり層間絶縁抵抗低下やショートというトラブルを生じにくい性能を意味する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、環境問題から非ハロゲン系難燃樹脂の使用が求められている。また、電子機器の小型化、高性能化、低コスト化が進行し、プリント配線板には高密度化、薄型化、高信頼性化、低コスト化が要求されている。プリント配線板の高密度化に対して多層化が行われ、薄型化に対しては内層基板及びプリプレグを薄くすることにより対応しているが、ガラスクロスを用いたプリプレグを薄くしていくと、耐熱性や耐電食性などの信頼性の低下が起きてしまう。

【0005】一方、ガラスクロスのない接着フィルムや銅箔付き接着フィルムは、厚さをより薄くでき、小径ドリル加工性、レーザ穴加工性及び表面平滑性に優れる。しかしながら、これらのプリプレグで作製した多層プリント配線板は、外層絶縁層にガラスクロス基材がないため、剛性が極めて低い。この剛性の低さは、高温下において極めて顕著であり、部品実装工程においてたわみが生じやすく、ワイヤーボンディング性も極めて悪い。

【0006】また、外層絶縁層にガラスクロス基材がなく熱膨張係数が大きいため実装部品との熱膨張の差が大きく、実装部品との接続信頼性が低く、加熱冷却時の熱

膨張収縮によるはんだ接続部にクラックや破断が起こり易い等多くの問題を抱える。したがって、現状のガラスクロスのない接着フィルムや銅箔付き接着フィルムを使用しては、高まる多層プリント配線板の薄型化、高密度化の要求に対応出来ない状況にある。

【0007】そこで、本発明は、非ハロゲン系難燃樹脂を用い、しかも、耐熱性、信頼性が優れる絶縁樹脂組成物及びこれを用いた銅箔付き絶縁材を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は次のものに関する。

(1) エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、電気絶縁性ウイスキー及び難燃助剤の複酸化物を必須成分として含有する絶縁樹脂組成物。

(2) エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、必要に応じて使用される硬化促進剤及び必要に応じて使用される添加剤の合計量に対して、これらの化合物に含まれる窒素元素の合計量が0.5重量%以上である(1)に記載の絶縁樹脂組成物。

(3) エポキシ樹脂硬化剤がジシアンジアミドまたはメラミン変性フェノールノボラック樹脂であることを特徴とする(1)又は(2)のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

(4) エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、必要に応じて使用される硬化促進剤及び添加剤の合計量に対して、これらの化合物に含まれるリン元素の合計量が0.1重量%以上である(1)～(3)のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

(5) 樹脂組成物の成分としてリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

(6) 電気絶縁性ウイスキーが10体積%以上であることを特徴とする(1)～(5)に記載の絶縁樹脂組成物。

(7) 電気絶縁性ウイスキーが硼酸アルミニウム及び／又は硼酸マグネシウムであることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

(8) 難燃助剤の複酸化物がモリブデン元素またはチタン元素を含むことを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物。

(9) 難燃助剤の複酸化物がモリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム亜鉛、チタン酸亜鉛、チタン酸カルシウムもしくはこれらを含む化合物であることを特徴とする(8)に記載の絶縁樹脂組成物。

(10) 少なくとも片面が粗化された銅箔の粗化面に、(1)～(9)のいずれかに記載の絶縁樹脂組成物が設けてあることを特徴とする銅箔付き絶縁材。

(11) (10)に記載の銅箔付き絶縁材の絶縁材料

側を重ね合わせ、成形して得られることを特徴とする両面銅箔付き絶縁材。

(12) 少なくとも1枚以上のプリプレグもしくはコア材の片面もしくは両面に銅箔付き絶縁材の絶縁材料層側を重ね、加熱加圧成形した銅張り積層板であり、銅箔付き絶縁材として(10)に記載の銅箔付き絶縁材を用いたことを特徴とする銅張り積層板。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

10 本発明で用いるエポキシ樹脂は、分子内に二個以上のエポキシ基をもつ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂などがあり、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂との混合物が内層回路充填性及び耐熱性の向上のために好ましい。これらの化合物の分子量はどのようなものでもよく、2種類以上を併用することができる。

20 【0010】本発明で用いるエポキシ樹脂硬化剤は、通常エポキシ樹脂の硬化剤に用いるものであればどのようなものでもよく、例えばジエチルアミノプロピルアミンなどのアミン類、ポリアミンと重合脂肪酸との重縮合によって作られたポリアミド樹脂などの各種ポリアミド系硬化剤、無水フタル酸や無水トリメリット酸等の酸無水物、ジシアンジアミドなどのような塩基性活性水素化合物、フェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールFやビスフェノールS等、さらには、フェノール樹脂であるフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、また、メラミン変性フェノールノボラック樹脂等のフェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類との反応物が挙げられる。これらの化合物は何種類かを併用することができる。ジシアンジアミドやメラミン変性フェノールノボラック樹脂等が窒素元素含有率が高く、難燃性の向上のため好ましい。

30 【0011】このエポキシ樹脂硬化剤のエポキシ樹脂に対する割合は、エポキシ樹脂100重量部に対し、2～100重量部の範囲が好ましい、エポキシ樹脂硬化剤が2重量部より少ない場合、エポキシ樹脂の硬化が不十分となって耐熱性が低下する傾向があり、100重量部より多い場合は、硬化剤が過剰となって可塑剤として機能し、やはり耐熱性が低下する傾向がある。

40 【0012】本発明における樹脂組成物には、エポキシ樹脂の硬化促進剤を含有させることが好ましい。硬化促進剤は、通常のエポキシ樹脂の硬化反応を促進するものであればよく、例えば、イミダゾール類、有機リン化合

物、第三級アミン、第四級アンモニウム塩などがある。イミダゾール類としてはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールなどが、有機リン化合物としてはトリフェニルホスフィンなどが、第三級アミンとしてはトリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンなどが、また、第四級アンモニウム塩としては酢酸テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。硬化促進剤のエポキシ樹脂に対する割合は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.01~10重量部の範囲が好ましい。硬化促進剤が0.01重量部より少ない場合、エポキシ樹脂の硬化が不十分となって耐熱性が低下する傾向があり、10重量部より多い場合は、硬化促進剤が過剰となって耐熱性が低下する傾向がある。硬化促進剤には窒素元素を有する化合物が数多く該当し、これらは難燃化に有効である。

【0013】本発明における樹脂組成物には、必要に応じてリン化合物やシランカップリング剤などを添加剤として加えても良い。

【0014】エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、必要に応じて使用される硬化促進剤及び添加剤の合計量に対して、これらの化合物中に含まれる窒素元素の総量が0.1~10重量%であることが好ましい。本発明における樹脂組成物を難燃性にするために窒素元素を0.1重量%以上含むことが好ましく、10重量%を越えると耐熱性が低下する傾向がある。また、本発明の樹脂組成物には、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及び必要に応じて使用される硬化促進剤、添加剤の合計量に対して、リン元素が0.1~10重量%含まれていることが好ましい。難燃性を高めるため、リン元素を0.1重量%以上含むことが好ましく、10重量%を越えると耐熱性が低下する傾向がある。リン元素を導入するためには、リン酸エステル化合物のようなリン元素を含む添加剤を加えても良く、また、リン元素含有エポキシ樹脂やリン元素を含むエポキシ樹脂硬化剤を使用してもよい。リン酸エステル化合物を添加剤として加えることが、他の特性を損なうことなくリン元素を導入できるため好ましい。リン酸エステル化合物としては例えば、CR-733s、CR-741、CR-747、PX-200（いずれも大八化学工業（株）製商品名）などが市販されており、これを利用することができる。

【0015】本発明に用いる電気絶縁性のウイスキーは、弾性率が200GPa以上であるものが好ましい。弾性率が200GPa未満になると、多層プリント配線板としたときに十分な剛性が得られなくなる傾向がある。このような電気絶縁性のウイスキーとしては、電気

絶縁性のセラミックウイスキーが好ましい。

【0016】ウイスキーの種類としては、例えば、硼酸アルミニウム、硼酸マグネシウム、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、窒化けい素、 $\alpha$ -アルミナの中から選ばれた1以上のものを用いることができる。その中でも、硼酸アルミニウムウイスキー及び硼酸マグネシウムウイスキーは、難燃効果を有するため好ましい。ウイスキーの平均直径は、0.1~3.0 $\mu$ mが好ましい。0.1 $\mu$ m未満の場合、剛性が低下する傾向があり、3.0 $\mu$ mを超えると表面の平滑性に悪影響がでやすくなるとともにウイスキーの微視的な均一分散性が損なわれる恐れがある。塗工性が良い（平滑に塗りやすい）ことから平均直径は1.0 $\mu$ m以下が特に好ましい。

【0017】また、ウイスキーの平均長さは、平均直径の10倍以上であることが好ましい。10倍未満であると、繊維としての補強効果が低下する傾向があり、配線板にしたときに剛性が不十分になる恐れがある。この理由から、ウイスキーの平均長さは平均直径の約20倍以上であることが特に好ましい。しかし、ウイスキーが長すぎる場合は、ワニス中への均一分散が難しくなって塗工性が低下する傾向があり、また、ある一つの導体回路間と接触したウイスキーが他の導体回路と接触する確率が高くなり、繊維に沿って移動する傾向にある銅イオンのマイグレーションによる回路間短絡事故を起こす恐れがあるため、ウイスキーの平均長さは100 $\mu$ m以下が好ましく、50 $\mu$ m以下であることが特に好ましい。

【0018】カップリング剤で表面処理したウイスキーは、樹脂との濡れ性、結合性がすぐれ、剛性及び耐熱性を向上させることができる。このとき使用するカップリング剤は、シリコン系、チタン系、アルミニウム系、ジルコニウム系、ジルコアルミニウム系、クロム系、ボロン系、リン系、アミノ酸系等の公知のものを使用できる。

【0019】電気絶縁性ウイスキーの配合量は、どのような範囲でも構わないが、電気絶縁性ウイスキーが樹脂組成物の固形分の5~50体積%が好ましい。電気絶縁性ウイスキーが5体積%未満の場合、プリント配線板としたときに十分な剛性が得られなく傾向がある。一方、合計で50体積%を超えると、多層プリント板における内層板との接着性や内層回路間への樹脂充填性が低下する傾向がある。

【0020】本発明に用いる難燃助剤の複酸化物には、モリブデン酸化合物、チタン酸化合物などが挙げられ、例えば、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸カルシウム亜鉛、チタン酸亜鉛、チタン酸カルシウム及び、これらの物質と、シリカ、炭酸カルシウム、珪酸マグネシウム等のフィラーの混合物等がある。これら、難燃助剤の複酸化物は、単独で用いてもよ

いし、2種以上併用してもよい。難燃助剤の複酸化物の樹脂組成物に対する割合は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.001～10重量部の範囲が好ましい。難燃助剤の複酸化物が0.001重量部より少ない場合、難燃性が低下し、燃焼する可能性があり、10重量部より多い場合は、銅との接着性が低下する傾向がある。

【0021】本発明のプリント配線板用絶縁樹脂を混合するため、溶剤を加えることが好ましい。溶剤は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及び必要に応じて使用される硬化促進剤からなる組成物を溶解するものであればどのようなものでもよいが、特にアセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル等がエポキシ樹脂の溶解性に優れ、比較的沸点が低いため、好ましい。溶剤は2種以上組み合わせて用いても構わない。これらの溶剤の配合量は、エポキシ樹脂が溶解し、電気絶縁性ウィスカー、金属水酸化物、難燃助剤の複酸化物を混合できればどのような量でもよいが、上記組成物100重量部に対して、5～300重量部の範囲が好ましく、30～200重量部の範囲がさらに好ましい。溶剤が5重量部未満の場合は粘度が高くなりやすく、均一に混ぜることが難しくなる傾向があり、300重量部を越える場合は、粘度が低くなりすぎるため厚い塗膜を形成することが難しくなる傾向がある。

【0022】電気絶縁性ウィスカー、難燃助剤の複酸化物を均一に分散させるため、らいかい機、ホモジナイザー等を用いることが有効である。

【0023】本発明における絶縁樹脂組成物を銅箔に積層して銅箔付き絶縁材とすることができる。この銅箔付き絶縁材は、例えば、銅箔に上記の絶縁樹脂組成物を塗布して作製することができる。

【0024】銅箔としては、少なくとも片面に粗化面を有する従来プリント配線板用に使用されている電解銅箔、圧延銅箔、キャリアフィルム付き極薄銅箔を使用することができる。銅箔の厚さは、微細な回路を形成できる理由から、薄いものが良く、30 $\mu$ m以下が好ましい。厚さが10 $\mu$ m以下の極薄銅箔が特に好ましいが、この場合には、単独では取り扱いが困難なためキャリアフィルム付き銅箔であることが好ましい。

【0025】平滑な銅箔面に上記の絶縁樹脂組成物を積層して銅箔付き絶縁材を作製した場合、銅箔と絶縁樹脂組成物との密着性を十分に確保することが難しくなる傾向がある。したがって銅箔は、片面が粗化されたものが好ましく。この粗化面に絶縁樹脂組成物が積層して銅箔付き絶縁材を作製することが好ましい。

【0026】絶縁樹脂組成物の厚さは、20～150 $\mu$ mが好ましい。銅箔に上記の絶縁樹脂組成物ワニスを塗工する際に、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイ

フコーター、スクイズコーター、リバーシロールコーター、トランスファロールコーター等の銅箔と平行な面方向にせん断力を負荷できるかあるいは、銅箔の面に垂直な方向に圧縮力を負荷できる塗工方式を採用すればよい。乾燥温度は80～200℃が好ましい。乾燥時間は硬化が進みすぎない程度の時間であればよく、1分以上が好ましい。乾燥温度が80℃未満の場合や、乾燥時間が1分未満の場合は硬化が足りず、取り扱い性が悪くなりやすい。温度が200℃以上の場合は硬化が進みすぎる傾向がある。

【0027】また、プリプレグもしくはコア材を前記銅箔付き絶縁材の絶縁樹脂面で片面又は両面積層し、熱圧着して金属張積層板とすることができる。熱圧着方法としては、熱プレス法又は熱ロールラミネート法などが挙げられ、例えば真空又は常圧下で、温度80～200℃、圧力0.1～15MPaで0.1～120分間の条件で成形することができる。ここで用いられるプリプレグやコア材の基材としては紙、ガラス布、アラミド布又はそれぞれの不織布などが挙げられ、マトリックスに用いる熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。

【0028】本発明における絶縁樹脂組成物は、銅箔付き絶縁材の絶縁樹脂面側を重ねて積層し、両面銅はく付絶縁樹脂としても良い。また、本発明における絶縁樹脂組成物は、内層板に銅箔付き絶縁材の絶縁樹脂面側を重ねて積層し、多層配線板用積層板としてもよく、これは加工して多層プリント配線板とされる。また、本発明における絶縁樹脂組成物は、紙基材、ガラス繊維等の繊維基材などの基材に含浸させてB-ステージ化してプリプレグとしてもよく、紙基材やガラス繊維のような繊維基材などの基材に含浸させた後、このプリプレグの片面又は両面に銅箔を積層してB-ステージ化し、銅箔付きプリプレグとしてもよく、銅箔の表面にこのプリプレグを積層して銅箔付き接着剤としてもよい。銅箔付き接着剤は、内層板に接着剤側で積層して多層配線板用積層板としてもよい。これは加工して多層プリント配線板とされる。

【0029】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量205）100重量部、ジシアンジアミド10重量部、1-メチルイミダゾール1重量部、硼酸アルミニウムウィスカー（平均直径0.9 $\mu$ m、平均長さ30 $\mu$ m）80重量部（固形分中23体積%）、モリブデン酸カルシウム亜鉛1重量部及びチタン酸カルシウム1重量部、メチルエチルケトン80重量部を秤量し、攪拌してワニスを得た。なお、体積%は重量と密度から各材料の体積を求め、これを用いて計算した。エポキシ樹脂、エ

ポキシ樹脂硬化剤及び硬化促進剤の合計の全樹脂中の窒素元素の割合は、6.1重量%、リン元素含量は、0.0重量%である。このワニスを厚さ18 $\mu$ mの電解銅箔の粗化面にナイフコーターで、乾燥後の絶縁樹脂の厚さが50 $\mu$ mになるように塗布し、140℃で3分間乾燥して半硬化状態の銅箔付き絶縁材を得た。この銅箔付き絶縁材を、絶縁樹脂側を重ね合わせ、プレスを用いて170℃、2MPaで1時間加熱加圧し、両面銅はく付絶縁樹脂硬化物を得た。

【0030】得られた両面銅はく付絶縁樹脂硬化物の288℃のはんだ耐熱性は、300秒以上膨れ等が発生せず良好であり、銅をエッチングにより剥離した絶縁樹脂硬化物は、燃焼試験で最大2秒、平均1秒の燃焼時間であり、難燃性を示した。さらに、絶縁層の厚さが0.1mm、導体用銅箔の厚さが18 $\mu$ mの両面銅張り積層板の両面の銅箔の不要な箇所をエッチングにより除去して作製した内層回路板の両面に、得られた銅箔付き絶縁材を絶縁樹脂側が内層回路に向かい合うように重ね、プレスを用いて170℃、2MPaで1時間加熱加圧し、内層回路入り多層銅張り積層板を得た。この積層板の銅箔をエッチングにより除去し、目視で観察した結果、ボイドやかすれ等の欠陥はなかった。

#### 【0031】実施例2

ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量205）100重量部、メラミン変性フェノールノボラック樹脂（フェノール性水酸基当量120、窒素原子含有量8重量%）60重量部、1-メチルイミダゾール1重量部、硼酸マグネシウムウイスカー（平均直径1.0 $\mu$ m、平均長さ30 $\mu$ m）100重量部（固形分中19体積%）、モリブデン酸カルシウム0.1重量部、リン酸エステル化合物としてPX-200（大八化学工業（株）製商品名）20重量部、メチルエチルケトン100重量部を秤量し、攪拌してワニスを得た。エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤、リン酸エステルの合計の全樹脂中の窒素元素の割合は、3.0重量%、リン元素の割合は、1.0重量%であった。このワニスを厚さ18 $\mu$ mの電解銅箔の粗化面にナイフコーターで乾燥後の絶縁樹脂の厚さが50 $\mu$ mになるよう塗布し、140℃で3分間乾燥して半硬化状態の銅箔付き絶縁材を得た。この銅箔付き絶縁材を、絶縁樹脂側を重ね合わせ、プレスを用いて170℃、2MPa、1時間、加熱加圧し、両面銅はく付絶縁樹脂硬化物を得た。

【0032】得られた両面銅はく付絶縁樹脂硬化物の288℃のはんだ耐熱性は、300秒以上膨れ等が発生せず良好であり、銅をエッチングにより剥離した絶縁樹脂硬化物は、燃焼試験で最大4秒、平均0.9秒の燃焼時間であり、難燃性を示した。さらに、絶縁層の厚さが0.1mm、導体用銅箔の厚さが18 $\mu$ mの両面銅張り積層板の両面の銅箔の不要な箇所をエッチングにより除去して作製した内層回路板の両面に、得られた銅箔付き

絶縁材を絶縁樹脂側が内層回路に向かい合うように重ね、プレスを用いて170℃、4MPa、1時間、加熱加圧し、内層回路入り多層銅張り積層板を得た。この積層板の銅箔をエッチングにより除去し、目視で観察した結果、ボイドやかすれ等の欠陥はなかった。

#### 【0033】実施例3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量215）100重量部、フェノールノボラック樹脂（フェノール性水酸基当量108）40重量部、1-メチルイミダゾール1重量部、硼酸アルミニウムウイスカー（平均直径0.9 $\mu$ m、平均長さ30 $\mu$ m）250重量部（固形分中43体積%）、モリブデン酸亜鉛-珪酸マグネシウム複合物8重量部、メチルエチルケトン150重量部を秤量し、攪拌してワニスを得た。こエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及び硬化促進剤の合計の全樹脂中の窒素元素及びリン元素の割合は、0.0重量%であった。このワニスを厚さ18 $\mu$ mの電解銅箔の粗化面にナイフコーターで乾燥後の絶縁樹脂の厚さが50 $\mu$ mになるよう塗布し、140℃で3分間乾燥して半硬化状態の銅箔付き絶縁材を得た。この銅箔付き絶縁材を、絶縁樹脂側を重ね合わせ、プレスを用いて170℃、2MPa、1時間、加熱加圧し、両面銅はく付絶縁樹脂硬化物を得た。

【0034】得られた両面銅はく付絶縁樹脂硬化物の288℃のはんだ耐熱性は、300秒以上膨れ等が発生せず良好であり、銅をエッチングにより剥離した絶縁樹脂硬化物は、燃焼試験で最大0秒、平均0秒の燃焼時間であり、難燃性を示した。さらに、絶縁層の厚さが0.1mm、導体用銅箔の厚さが18 $\mu$ mの両面銅張り積層板の両面の銅箔の不要な箇所をエッチングにより除去して作製した内層回路板の両面に、得られた銅箔付き絶縁材を絶縁樹脂側が内層回路に向かい合うように重ね、プレスを用いて170℃、4MPa、1時間、加熱加圧し、内層回路入り多層銅張り積層板を得た。この積層板の銅箔をエッチングにより除去し、目視で観察した結果、ボイドやかすれ等の欠陥はなかった。

#### 【0035】実施例4

サリチルアルデヒドフェノールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量172）100重量部、フェノールノボラック樹脂（フェノール性水酸基当量108）40重量部、1-メチルイミダゾール1重量部、硼酸アルミニウムウイスカー（平均直径0.9 $\mu$ m、平均長さ30 $\mu$ m）250重量部（固形分中43体積%）、チタン酸亜鉛1重量部、メチルエチルケトン150重量部を秤量し、攪拌してワニスを得た。エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及び硬化促進剤の合計の全樹脂中の窒素元素及びリン元素の割合は、0.0重量%であった。このワニスを厚さ18 $\mu$ mの電解銅箔の粗化面にナイフコーターで乾燥後の絶縁樹脂の厚さが50 $\mu$ mになるよう塗布し、140℃で3分間乾燥して半硬化状態の銅箔付き絶

縁材を得た。この銅箔付き絶縁材を、絶縁樹脂側を重ね合わせ、プレスを用いて170℃、2MPa、1時間、加熱加圧し、両面銅はく付絶縁樹脂硬化物を得た。

【0036】得られた両面銅はく付絶縁樹脂硬化物の288℃のはんだ耐熱性は、300秒以上膨れ等が発生せず良好であり、銅をエッチングにより剥離した絶縁樹脂硬化物は、燃焼試験で最大2秒、平均0.3秒の燃焼時間であり、難燃性を示した。さらに、絶縁層の厚さが0.1mm、導体用銅箔の厚さが18μmの両面銅張り積層板の両面の銅箔の不要な箇所をエッチングにより除去して作製した内層回路板の両面に、得られた銅箔付き絶縁材を絶縁樹脂側が内層回路に向かい合うように重ね、プレスを用いて170℃、4MPa、1時間、加熱加圧し、内層回路入り多層銅張り積層板を得た。この積層板の銅箔をエッチングにより除去し、目視で観察した結果、ボイドやかすれ等の欠陥はなかった。

【0037】比較例1

硬化剤にフェノールノボラック樹脂40重量部、硼酸マグネシウムウィスカーを250重量部添加し（固形分中43体積％）、モリブデン酸化合物を添加しなかったこと以外、実施例3と同様にして両面銅はく付絶縁樹脂硬化物を作製した。288℃のはんだ耐熱性では300秒

以上膨れ等が発生せず良好であったが、燃焼試験では燃焼した。エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤の合計の全樹脂中の窒素元素及びリン元素の割合は、0.0重量％である。さらに、絶縁層の厚さが0.1mm、導体用銅箔の厚さが18μmの両面銅張り積層板の両面の銅箔の不要な箇所をエッチングにより除去して作製した内層回路板の両面に、得られた銅箔付き絶縁材を絶縁樹脂側が内層回路に向かい合うように重ね、プレスを用いて170℃、4MPa、1時間、加熱加圧し、内層回路入り多層銅張り積層板を得た。この積層板の銅箔をエッチングにより除去し、目視で観察した結果、ボイドやかすれ等の欠陥はなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明における絶縁樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤を使用しないで難燃化が可能であり、非ハロゲン系の難燃性銅箔付き絶縁材を作製することができる。しかも、これらは、耐熱性、信頼性に優れる。この絶縁樹脂組成物を用いることによって、難燃性、耐熱性、信頼性に優れ、環境対応の要求に応えることのできる銅箔付き絶縁材及び銅張り積層板を作製することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード(参考)

C 0 8 K 7/04

C 0 8 K 7/04

H 0 1 B 3/40

H 0 1 B 3/40

C

G

P

F ターム(参考) 4F072 AA07 AB03 AB09 AD25 AD27  
AD28 AD31 AD32 AE02 AE04  
AE06 AE07 AE25 AF02 AF27  
AF28 AG03 AH02 AH21 AK05  
AL13 AL14  
4J002 CC032 CC182 CC242 CD011  
CD041 CD051 CD061 CD081  
CD111 CD131 CD181 CL002  
DE138 DE188 DE189 DE239  
DG048 DJ008 DJ009 DJ019  
DK008 EJ036 EL136 EN026  
EN027 EN137 ET006 EU047  
EU117 EV226 EW049 EW137  
FA068 FB078 FB088 FB098  
FB168 FD139 FD142 FD146  
FD157 GF00 GQ01 HA05  
4J036 AA01 AD08 AD21 AF06 AF08  
AG03 AH04 AK03 DB06 DB22  
DC05 DC06 DC31 DC39 DC41  
DD07 FA03 FA04 FA05 FB08  
FB09 FB13 GA02 JA08 KA01  
5G305 AA06 AA11 AA12 AB24 AB25  
AB35 BA09 BA25 CA15 CB17  
CB23 CB28 CC11 CD08 CD13